

TD 1 – Diagrammes isobares liquide-vapeur

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Quels sont les mélanges binaires qui lors de la vaporisation se comportent comme une espèce pure ?

Q2. L'allure d'un diagramme permet-elle de conclure sur le caractère idéal ou non d'un mélange liquide ?

Q3. La société Air Liquide (leader mondial des gaz, technologies et services pour l'industrie et la santé) produit du dioxygène O_2 par distillation cryogénique de l'air . Après des étapes préliminaire de compression et de purification (élimination des poussières , de l'eau et de CO_2) , l'air doit être totalement liquéfié .

1. A partir des données fournies , déterminer un ordre de grandeur de la valeur de T_{liq} , température à laquelle on doit se placer pour obtenir l'air liquéfié.

Comparer à la valeur réellement utilisée : $-173^\circ C$, commenter .

2. A pression constante $P = 1,013 \text{ bar}$, on refroidit 5 moles d'air à la température $T = 80 \text{ K}$. Déterminer la quantité de matière $n_{N_2}^V$ de diazote gazeux présent dans ce système .

3. On réalise , sous la pression $P = 1,013 \text{ bar}$, la distillation fractionnée d'air liquide ; Indiquer la nature du distillat et la nature du résidu de distillation .

Données :

♦ L'air est assimilé à un mélange 80% N_2 et 20% O_2

♦ Sous une pression de 1,013 bar , pour les mélanges $N_2 - O_2$, composition des deux phases en équilibre à la température T , à l'aide de la fraction molaire de O_2 dans la phase liquide (x) et dans la phase vapeur (y) :

T(K)	77,30	78,00	79,00	80,00	82,00	84,00	86,00	88,00	90,10
x	0,000	0,081	0,216	0,334	0,522	0,662	0,778	0,885	1,000
y	0,000	0,022	0,068	0,120	0,236	0,369	0,552	0,696	1,000

Q4. On donne l'allure du diagramme binaire isobare ($P=1,013 \text{ bar}$) du mélange toluène –eau ; les fractions molaires repérées en abscisse sont celle de l'eau (indice e) .

A température ambiante on réalise un mélange de 72 g d'eau et de 184 g de toluène ($C_6H_5CH_3$) . On porte ce mélange à $85^\circ C$.

Quelle est alors la composition du système ; on l'exprimera en masses ?

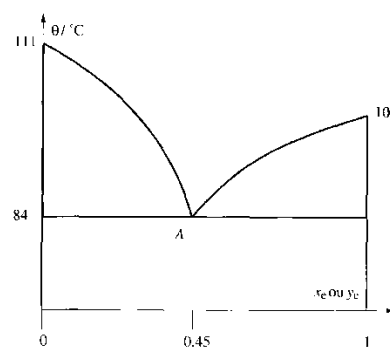
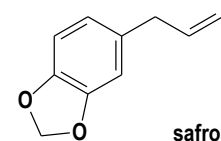


Figure 9.18 – Diagramme binaire isobare eau-toluène

Q5. Le saffran est un arbre assez répandu en Amérique et en Asie. L'huile de saffran est extraite des racines de cet arbre

1. Faire un schéma annoté du montage d'hydrodistillation . Dans quel(s) cas réalise-t-on un montage d'hydrodistillation en chimie organique ?

2. Lorsque l'on veut extraire un composé organique d'un mélange, pourquoi utilise-t-on toujours une très grande proportion d'eau dans la technique d'hydrodistillation ? Qu'observe-t-on dans le récipient où l'on a recueilli le distillat refroidi ?



II-Exercices

Exercice 1 : Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

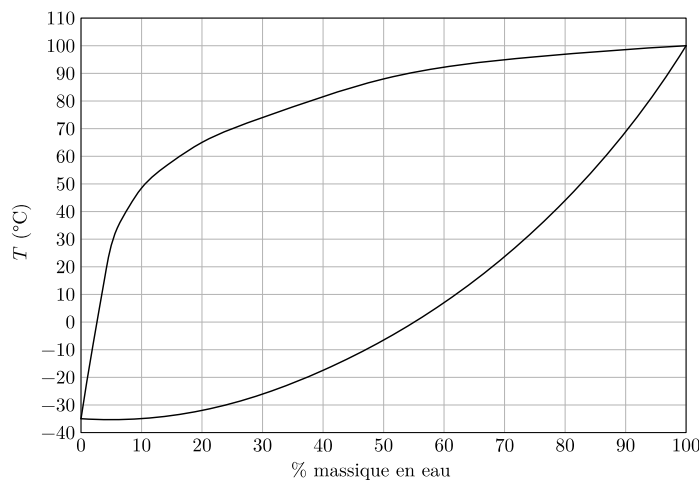


Figure 2 . Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

1. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.
2. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. ~~Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.~~
3. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar. Justifier, à partir de l'allure du diagramme binaire, si cette dissolution est endothermique ou exothermique.

Exercice 2 :

Pour déterminer le degré d'alcool d'une boisson artisanale réalisée à partir de pain dur (cf annexe 3) , on a réalisé le protocole suivant

- une masse $m_1 = 98,10\text{g}$ de boisson fermentée est dégazée puis neutralisée par ajout de soude;
- ce mélange est introduit dans le ballon et on procède à la distillation fractionnée;
- la pesée du distillat obtenu donne une masse $m_2 = 5,12\text{g}$ de distillat.

1. Représenter le montage de distillation fractionnée du laboratoire et nommer sa pièce de verrerie caractéristique.
2. Le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol (figure 9) présente quatre domaines numérotés I, II, III et IV. Indiquer la nature du système pour chacun des domaines ainsi que le nom des courbes 1 et 2.
3. Donner la température de distillation et la composition du distillat.
4. Expliquer pourquoi l'éthanol obtenu n'est pas pur.

Pour déterminer précisément le degré alcoolique de la boisson, on place le distillat (m_2) dans une fiole de volume $V = 500,0\text{mL}$ complétée par de l'eau distillée puis on procède au dosage de $V_0 = 5,00\text{mL}$ de cette

solution selon le protocole figurant dans l'encadré ci-dessous. La quantité de matière d'éthanol contenue dans le volume V_0 de la prise d'essai est notée n_0 .

Mode opératoire du dosage : Dans un erlenmeyer, introduire $E = 10,00\text{mL}$ d'une solution étalon de dichromate de potassium de concentration $C = 0,110\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ainsi que 5mL d'acide sulfurique concentré. Une fois le mélange revenu à température ambiante, ajouter la prise d'essai V_0 . Boucher l'erlenmeyer et attendre 15 minutes. Ajouter 100mL d'eau distillée, 10mL d'acide phosphorique H_3PO_4 concentré et 5 gouttes de solution de diphénylaminésulfonate de baryum (indicateur coloré). Après quelques minutes, doser par une solution de sel de Mohr contenant les ions Fe^{2+} à la concentration $C_1 = 0,340\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur coloré.

Le volume équivalent obtenu est $V_1 = 7,40 \pm 0,10\text{mL}$.

5. Soit n_1 la quantité de dichromate introduite en excès lors de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol. Donner l'expression de n_1 en fonction de C, E et n_0 .

6. Écrire la réaction support du dosage de l'excès d'ions dichromate.

7. L'équivalence est repérée par un changement de couleur. En justifiant la réponse, indiquer lequel.

8. Calculer n_0 . En déduire le degré alcoolique (défini comme le pourcentage massique en éthanol du mélange initial issu de la fermentation).

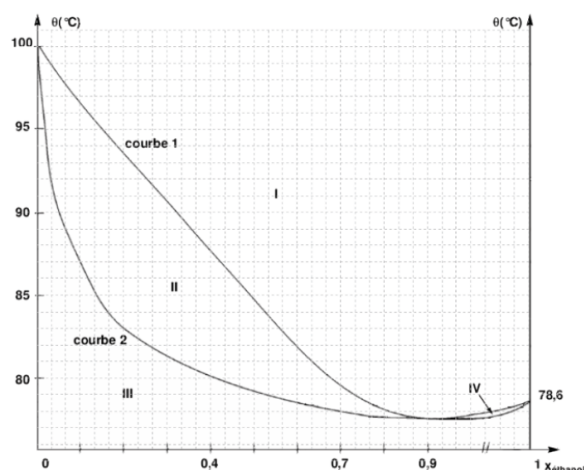
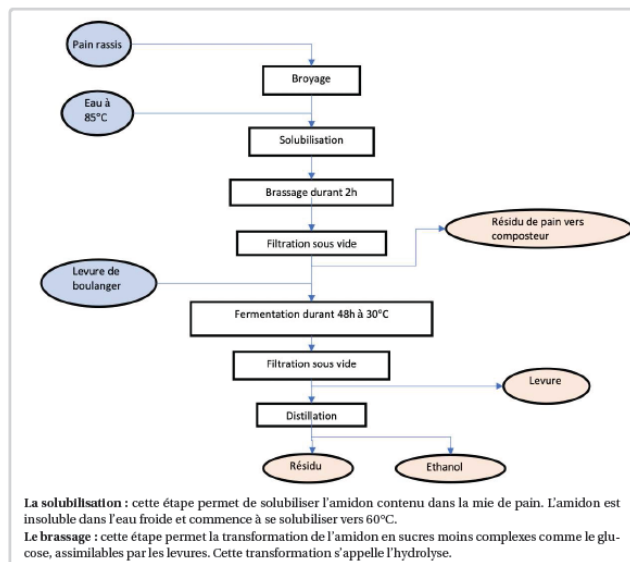


FIGURE 9 – Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol sous pression atmosphérique. x représente la fraction molaire. On remarquera que l'échelle n'est pas la même sur la totalité de l'axe des abscisses.

Annexe 3

Annexe 3a Procédé schématisé de fabrication d'une boisson alcoolique à base de pain



Potentels standard redox à 298 K :

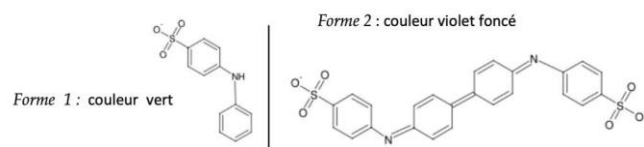
$\text{RCOOH} / \text{RCH}_2\text{OH} \quad E^\circ_1 = 0,2\text{ V}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} \quad E^\circ_2 = 1,33\text{ V}$

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{ (milieu sulfurique)} \quad E^\circ_3 = 0,68\text{ V}$

Ox / Red du diphénylaminésulfonate $E^\circ_4 = 0,85\text{ V}$

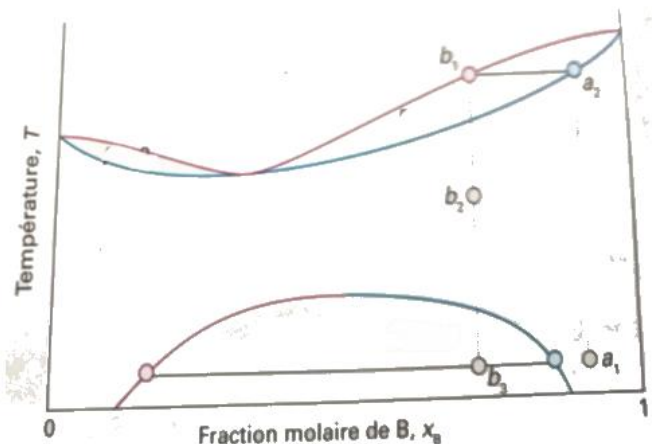
Forme 2 + $4\text{ H}^+ + 4\text{ e}^- \rightleftharpoons 2\text{ forme 1}$



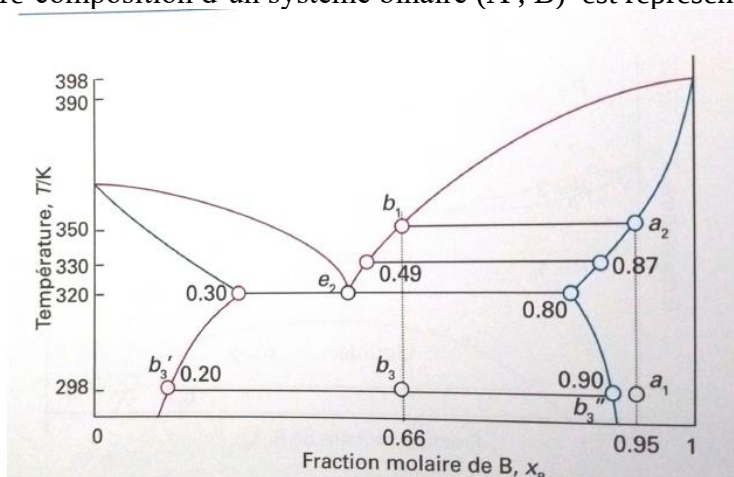
Exercice 3 .

On donne ci-dessous la représentation du diagramme binaire liquide – vapeur isobare pour deux espèces A et B partiellement miscibles à l'état liquide .

Commenter ce diagramme et indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans chacun des domaines délimités par les courbes .

**Exercice 4 :**

Le diagramme température-composition d'un système binaire (A , B) est représenté ci-dessous :



On porte à ébullition un mélange de composition $x_1 = 0,95$ (système initial représenté par le point a_1) .

Indiquer la température de début d'ébullition et la composition de la phase vapeur .

Cette vapeur est refroidie jusqu'à 298 K ; décrire l'évolution du système .

Préciser la composition pour $T = 330\text{ K}$, 320 K et 298 K .